

УДК 541.18:546.59:547.796

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТЕТРАХЛОРОАУРАТУ(III) ВОДНЮ ПЛАЗМОХІМІЧНИМ СПОСОБОМ

М. І. Воробйова

Асистент*

E-mail: Rita-vorobyova@yandex.ru

О. А. Піоваров

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: apivo@fm.ua

В. І. Воробйова

Аспірант

Кафедра фізичної хімії

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут"

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: Viktorkathebest@yandex.ru

Л. А. Фролова

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: domosedi@i.ua

*Кафедра технології неорганічних речовин та екології
Український державний хіміко-технологічний Університет
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

В роботі показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів. Встановлено вплив початкової концентрації прекурсору та електричних параметрів плазмохімічної установки на процес синтезу золів. Досліджено форму та розмір одержаних частинок. Запропоновано механізм процесу утворення золів золота під дією плазменного розряду

Ключові слова: одержання, золь, золото, розчини, тетрахлороаурат, наночастки, контактна нерівноважна низькотемпературна плазма

В работе показана эффективность использования контактной неравновесной низкотемпературной плазмы для получения наночастиц золота из водных растворов тетрахлороаурата без дополнительного введения восстановителей и высокомолекулярных стабилизаторов. Установлено влияние исходной концентрации прекурсора и электрических параметров плазмохимической установки на процесс синтеза золей. Исследованы форма и размеры полученных частиц. Предложен механизм образования золей золота под действием плазмы

Ключевые слова: получение, золь, золото, растворы, тетрахлороаурат, наночастицы, контактная неравновесная низкотемпературная плазма

1. Вступ

Прикладний інтерес до наноматеріалів обумовлений можливістю значної модифікації і зміни властивостей відомих матеріалів при переході в нанокристалічний стан. Специфічні властивості нанорозмірних неорганічних сполук відкривають широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, хімічних препаратів з високою біологічною активністю для застосування в медицині, сільському господарстві, захисті довкілля та інших галузях [1]. Особливий інтерес проявляється, зокрема, до монодисперсних колоїдних розчинів наночастинок дороговісних металів.

Методи синтезу колоїдних металів умовно можна розділити на дві групи – на дисперсійні (диспергування металів) та конденсаційні методи (відновлення відповідних солей металів) [2]. В даний час, серед останніх, синтез нанорозмірних частинок дороговісних металів здійснюється за рахунок широкого ряду процесів: хіміч-

ного відновлення, термолізу, фотолізу, з використанням радіаційної хімії, різних наностабілізуючих матеріалів, в основному синтетичного походження. При значній кількості відомих переваг кожного з зазначених методів всі вони є багатостадійними та енергоємними, що здорожчує собівартість отриманої продукції. Слід зазначити, що однією з найважливіших проблем зазначених способів є синтез достатньо стабільних наночастинок заданого розміру, які спроможні протягом тривалого часу зберігати високу хімічну або біологічну активність. Тому розробка нових високоефективних технологій, спрямованих на одержання нанорозмірних неорганічних сполук, наразі є актуальною.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Аналіз напрацювань вітчизняних та зарубіжних вчених із висвітленої проблеми свідчить, що на сьо-

годніший день, перспективним методом є радіаційно-хімічне відновлення (або окиснення) іонів металів у водних розчинах [3], яке здійснюється іонними і радикальними частинками [4], що генеруються під дією іонізуючого випромінювання [5], плазми [6]. Окремі наукові співтовариства застосовують останню переважно у газовій фазі [7], з цією метою застосовують коронний [8], бар'єрний [9] або іскровий плазмові розряди [10]. Окреме місце серед плазмохімічних розрядів займає контактна нерівноважна низькотемпературна плазма (КНП). Плазмовий розряд генерується між електродом, що знаходиться в газовій фазі, та поверхнею рідини, в об'ємі якої знаходиться другий електрод. Таким чином, хімічні перетворення на границі розподілу фаз обумовлені комплексним впливом: електрохімічним окисненням-відновленням; реакціями фотолізу, що ініціюються УФ – опроміненням; потоком заряджених частинок з газової фази на поверхню рідкого середовища [11, 12].

3. Цілі та задачі дослідження

Тому метою роботи є дослідження використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми як інструменту для синтезу нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів.

Для досягнення цієї мети вирішувались наступні задачі:

- дослідити ефективність використання контактної нерівноважної плазми для синтезу наночастинок золота з водних розчинів без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів;
- встановити вплив концентрації прекурсора та параметрів роботи лабораторної трьохдугової плазмової установки на синтез наночастинок з водних розчинів золота;
- із застосуванням аналітичного обладнання загального та спеціального призначення та обладнання, що є типовим для фізико-хімічного аналізу нанорозмірних неорганічних сполук дослідити характеристики синтезованих наночастинок;
- встановити механізм утворення золів золота під дією плазми.

4. Методика синтезу та досліджень параметрів неорганічних сполук одержаних плазмохімічним способом

Колоїдні розчини наночастинок золота були синтезовані з водних розчинів тетрахлороаурат (III) водню (HAuCl_4) за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми за відсутності високомолекулярних стабілізаторів. Реагенти, що використовували в роботі, відповідали кваліфікації «ч. д. а.», розчини готували на дистильованій воді. Плазмохімічну обробку таких розчинів проводили в газорідинному плазмохімічному реакторі періодичної дії. Реактор виконано із скла та оснащено зовнішньою рубашкою для термостатування оброблюваного середовища. Електроди із нержавіючої сталі розміщували в нижній та верхній частині реактора. В реактор заливали 70 см^3 розчину та регулювали положення аноду

таким чином, щоб відстань між його нижньою основою та поверхнею рідини складала 10,0 мм. Утворений в результаті пробою стовп плазми є інструментом обробки. Для отримання плазмового розряду тиск в реакторі підтримували на рівні 0,8 МПа. На електроди подавали постійний струм з напругою в діапазоні 500–600 В, величина якого варіювалась таким чином, щоб сила струму в ланцюгу становила 100–150 мА. Абсорбційну спектроскопію було використано для первинного аналізу синтезованих із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми наночастинок. Оптичні спектри золів реєстрували на спектрофотометрі Specord 210 plus BU в діапазоні 315–950 нм при кімнатній температурі. Розмір і форму частинок золів визначали за допомогою електронного мікроскопу «Jem 1010» (JEOL) при робочому значенні напруги 200 кВ. Для приготування зразків колоїдний розчин золота наносили на мідні сітки, покриті вуглецевою плівкою, з наступним висушуванням на повітрі. Рентгенофазовий аналіз дисперсної фази отриманих колоїдних розчинів золота із використанням рентгівівського дифрактометра ДРОН-2, із використанням $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання в інтервалі кутів $2\theta=30\div100^\circ$. Для вилучення дисперсної фази наночастинок колоїдний розчин в хлороформі наносили на підложку і залишали на повітрі до випаровування розчинника.

5. Одержання колоїдних розчинів золота під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми

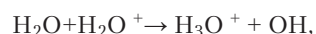
Значний обсяг інформації про закономірності утворення частинок золу, наявний в літературі, свідчить про складну фізико-хімічну природу досліджуваного процесу, а також про неоднозначність впливу низки зовнішніх чинників на його протікання.

Деякі дослідження свідчать про можливі реакційні механізми, які приводять до синтезу наночастинок золота внаслідок його відновлення з HAuCl_4 в водних розчинах: відновлення солі, зазвичай, приписують електронам плазмового розряду [7], радикалам гідроген пероксиду у рідині [7], гідратованим електронам e_{aq}^- [7] та гідрогену пероксиду. Проте особливості утворення наночастинок золота, що обумовлені дією розряду контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, не пояснено і потребує обґрунтування.

При накладанні електричного поля або впливу випромінювання в газовій суміші утворюються пари розрядів - електрон і первинний позитивний іон. При опроміненні води іонізованим випромінюванням можливі наступні реакції:



Після зіткнення частинки зникають згідно наступних реакцій:





Наступними відбуваються радикал-реакції, які приводять до ланцюгового механізму розкладання води і утворення пероксидних і надпероксидних сполук. Таки чином, слід вважати, що формування гідроген пероксиду H_2O_2 , вірогідно, і є ключовим для плазмохімічного процесу синтезу наночастинок золота, оскільки приводить до відновлення солі золота з наступним утворенням ядер та ростом наночастинок золота відповідно до реакції:



Проте, в той час як вище зазначена реакція у більшості літературних джерел зазначається як основна, автори [5] вбачають необхідність обов'язкової присутності води, оскільки, посилаючись на роботу [6], встановлено неможливість протікання реакції відновлення інших розчинників, наприклад, у етанолі у присутності синтезованого гідрогену водню. Тому, слід припускати, що зазначена реакція не є основним відновлюючим каналом, оскільки молекули води або відповідні іони повинні відігравати роль відновника золота. Вірогідно, додатковий вклад у реакцію синтезу наночастинок золота під дією КНП вносить реакція:



Як відомо, в УФ- і видимій області спектру для золів металів характерні максимуми поглинання, обумовлені проявом ефекту поверхневого плазмонного резонансу, який виникає в тому випадку, коли розміри частинок стають менше довжини пробігу вільних електронів в «масивному» металі (кілька десятків нанометрів) [8]. Положення і форма максимуму залежить від розмірів і форми частинок дисперсної фази та ступеня їх агрегації. У разі вузького розподілу частинок за розмірами ширина максимуму зменшується.

Характер отриманих спектрів рис. 1 свідчить про утворення монодисперсних наночастинок золота під дією контактної нерівноважної плазми на розчин. Таким чином, в оптичних спектрах одержаних золів золота спостерігається характерна смуга поглинання з максимумом при 520–550 нм і оптичною густиною, що, згідно з літературними даними [6], відповідає поглинанню сферичних наночастинок золота, максимальний радіус яких не перевищує 10–40 нм, відповідно.

З рис. 1. видно, що підвищення початкової концентрації HAuCl_4 в розчині з $0,0187 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $0,375 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1 лінії 1,2) впливає на збільшення інтенсивності резонансного піку з 0,407 до 0,570 при 540 нм. При значенні концентрації HAuCl_4 $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1 крива 3) після обробки КНП спостерігається максимальна інтенсивність резонансу, що свідчить про найбільшу концентрацію синтезованих наночастинок золота в розчині. Підвищення початкової концентрації прекурсору до $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

зменшує інтенсивність резонансу отриманого спектра до 0,44 (рис. 1 крива 4). Наступне збільшення початкової концентрації до $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (крива 5) сприяє зміцненню абсорбційного резонансного піку з 532 нм до 681 нм, що характерно для поверхневого плазмонного резонансу золотих наночастинок з розміром в діапазоні 100–300 нм.

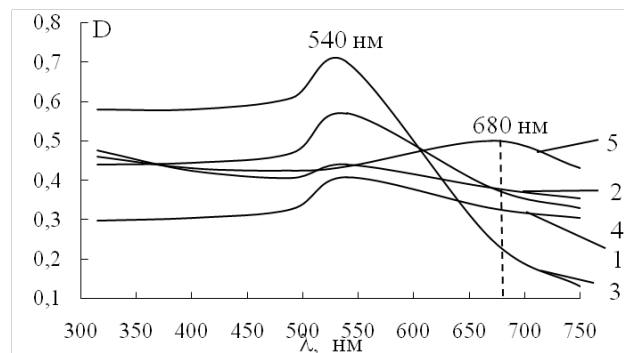


Рис. 1. Спектри поглинання золів золота, одержаних із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, в залежності від початкової концентрації $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-5}$ ($I=120\text{ мА}$, $P=0,8\text{ МПа}$, $\tau=20\text{ хв.}$): 1 – $0,0187$ моль/л; 2 – $0,375$ моль/л; 3 – $0,75$ моль/л; 4 – $1,5$ моль/л; 5 – $3,0$ моль/л

На рентгенограмі дисперсної фази, вилученої з колоїдного розчину наночастинок золота, одержаного під дією КНП (рис. 2) присутні піки в області $2\theta=30\text{--}100^\circ$, що відповідають кристалічним частинкам золота.

Вузькі рефлекси від кристалографічних площин (111), (200) і (220) спостерігаються при кутах, рівних $37,7^\circ$; $44,2^\circ$; $64,7^\circ$ свідчать про добре сформовану кристалічну решітку.

Кольорові переходи розчину золота під впливом КНП: світло жовтий → безбарвний → рожевий → червоний, свідчать про ступеневі хімічні перетворення в процесі синтезу наночастинок золота. Аналіз зміни відтінку кольору «червоного» після обробки розчинів КНП вказує на те, що різна початкова концентрація солі золота в розчині приводить до утворення наночастинок з різними характеристиками (оптичними властивостями, формою, розміром) [6].

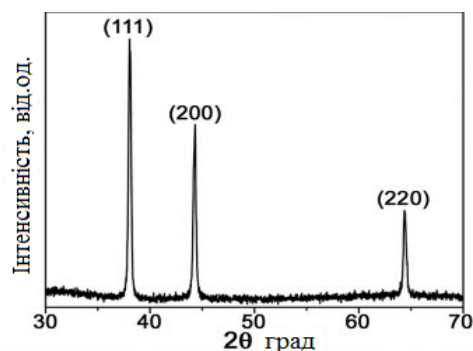


Рис. 2. Рентгенограма дисперсної фази колоїдного розчину золота одержаного під дією КНП

Значний обсяг інформації про закономірності утворення частинок золю, наявний в літературі, свідчить

про складну фізико-хімічну природу досліджуваного процесу, а також про неоднозначність впливу низки зовнішніх чинників на його протікання.

Деякі дослідження свідчать про можливі реакційні механізми, які приводять до синтезу наночастинок золота внаслідок його відновлення з HAuCl_4 в водних розчинах: відновлення солі, зазвичай, приписують електронам плазмового

Таким чином, можна вважати, що шляхом варіювання початкової концентрації HAuCl_4 в розчині, вірогідно, можливо контролювати розмір та форму синтезованих наночастинок золота; збільшення концентрації HAuCl_4 веде до зростання діаметру утворених частинок. Таку залежність ефективності синтезу колоїдного розчину наночастинок золота від початкової концентрації золота обумовлено, перш за все, співвідношенням HAuCl_4 та відновника. В якості останнього, при дії КНП у водному середовищі, є гідроген пероксид (H_2O_2). Як відомо [11], його концентрація в розчині збільшується від 200 до 600 мг/л при підвищенні тривалості плазмової обробки. Беручи до уваги, що тривалість обробки відповідала сталим значенням і концентрація синтезованого гідроген пероксиду, відповідно до [11], становила в межах 0,088 моль/л, то, вірогідно, молярне співвідношення реагуючих компонентів є суттєвим фактором.

Аналіз спектрів поглинання від тривалості дії КНП на розчин (рис. 3) свідчить, що вплив плазмохімічного розряду впродовж 20 хв. в реакторі дискретної дії є достатнім для утворення в системі металевих наночастинок Au. Збільшення часу плазмохімічної обробки сприяє поступовому зменшенню інтенсивності піку при 315 нм, що є характерним для AuCl_4^- іонів і появи характерного максимуму при $\lambda=540$ нм. При збільшенні часу плазмохімічної обробки можливе часткове окиснення золота по реакції.

Сила струму в процесі обробки КНП золотовмісних розчинів впливає на синтез наночастинок золота. Було встановлено, що характерний резонансний пік при довжині хвилі 540 нм є незмінним (рис. 4, а), а висота його змінюється залежно від сили струму та початкової концентрації HAuCl_4 . (Дослідження проводили при ($C_{\text{HAuCl}_4} \cdot 10^{-5}$, 0,75-моль/л, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа)). При високих концентраціях золота в розчині ($1,5-3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 4, б, лінія 1, 2) зростання сили струму збільшує інтенсивність резонансного піка і впливає на кількість синтезованих наночастинок, проте інтенсивність піків є невисокою. При початковій концентрації HAuCl_4 0,75·10⁻⁵ моль/л (рис. 4, б, лінія 3) спостерігається екстремальний характер залежності з максимальними значеннями інтенсивності резонансного піку ($D=0,75$) при силі струму 120 мА, що вказує на найбільшу ефективність процесу відновлення і підвищення концентрації синтезованих наночастинок золота.

Для характеристики наночастинок золота, синтезованих із використанням контактної нерівноважної плазми, зразки одержаних золів піддавалися електроно-мікроскопічному дослідженню. За даними електроно-мікроскопії в рідині під дією КНП утворюється дисперсна фаза із агрегованих та дискретних наночастинок різних форм і розміру (рис. 5). Зокрема, на зображеннях можна спостерігати частинки з цілим рядом двовимірних проекцій, тобто сферичної, гек-

сагональної і трикутної форми. Діаметр отриманих наночастинок варіюється в діапазоні від 7 до 60 нм.

Найбільша кількість частинок одержаних золів мають сферичну форму (рис. 5, а), але також утворюються деякі частинки трикутної і кубічної (рис. 5, б, в) форми. Встановлено, що при низькій молярній концентрації HAuCl_4 (0,75·10⁻⁵ моль/л) переважна більшість синтезованих під дією КНП частинок мають сферичну (58–60 %) та гексагональну форму (40–42 %). Розподіл частинок за розміром (рис. 6) свідчить, що середній діаметр одержаних наночастинок лежить у межах 26–45 нм (C_{HAuCl_4} 0,75·10⁻⁵ моль/л, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа, $\tau=20$ хв.).

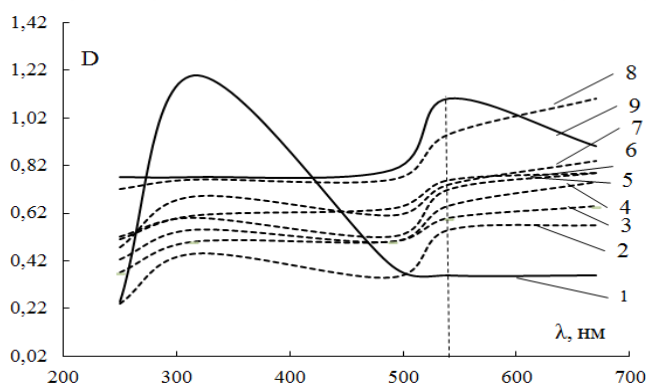


Рис. 3. Спектри поглинання золів золота, отриманих із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, залежно від тривалості плазмохімічної обробки τ , хв.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10; 7 – 12; 8 – 14; 9 – 20

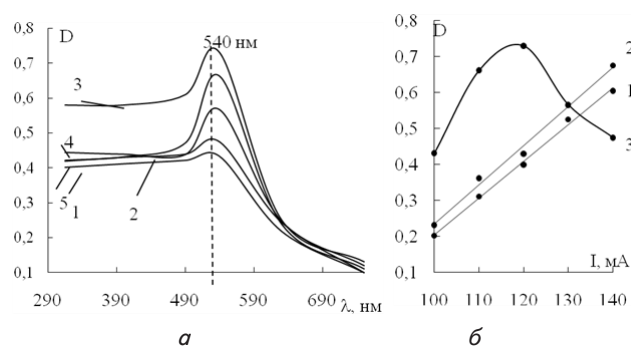


Рис. 4 Спектри поглинання золів золота, одержаних із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, залежно від: а – сили струму: 1 – 100; 2 – 110; 3 – 120; 4 – 130; 5 – 140; б – концентрації прекурсора: 1 – 3,0 10⁻⁵ моль/л; 2 – 1,5 10⁻⁵ моль/л; 3 – 0,75·10⁻⁵ моль/л

Для вихідної молярної концентрації ($1,5-3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) золів, отриманих із використанням КНП, містять різні форми AuNPs, а саме сферичні, гексагональні, п'ятикутні та трикутні. Якщо припустити, що саме утворення відновника є лімітуючим, то процес синтезу золів з концентрованих розчинів можна розглядати як повільне утворення нової фази у присутності твердої фази (зародків). У цьому випадку кристалічна решітка нової фази поєднується з подібними площинами решіток вихідної фази, параме-

три яких незначно відрізняються. Таким чином, підтверджується попереднє припущення, що варіювання початкової концентрації вихідного розчину солі, дає змогу одержувати частинки золота з різними геометричними характеристиками.

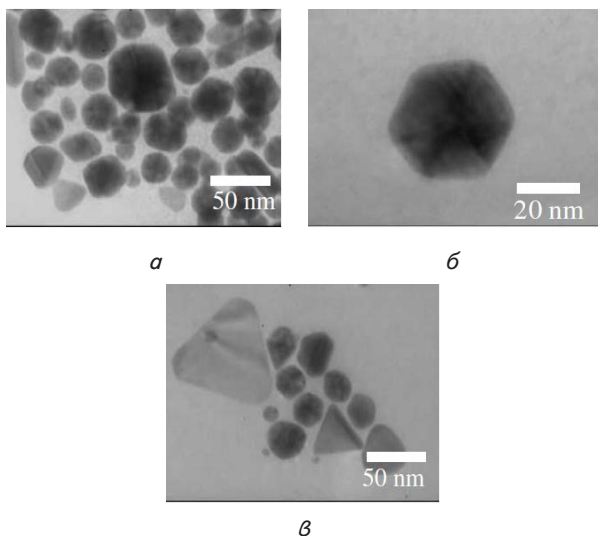


Рис. 5. Мікрофотографії частинок Au у складі золів, отриманих шляхом відновлення $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л HAuCl_4 з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми: а – сферичні, б – кубічні, в – трикутні

Таким чином, при концентрації HAuCl_4 $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л відновлення відбувається головним чином в об'ємі розчину, тобто молекули HAuCl_4 можуть бути відновлені з отриманням атомів Au^0 , агрегація відновлених атомів ізотропна, що призводить до утворення сферичних частинок. При більших початкових концентраціях прекурсору вірогідність взаємодії частково відновленої HAuCl_4 зі зростаючою наночастинкою вище, що призводить до зниження енергії на поверхні існуючих зерен та дрібних частинок. Як наслідок, поверхневе відновлення в деякій мірі залежить від поверхневої енергії різних кристалічних граней і призводить до утворення наночастинок несферичної форми.

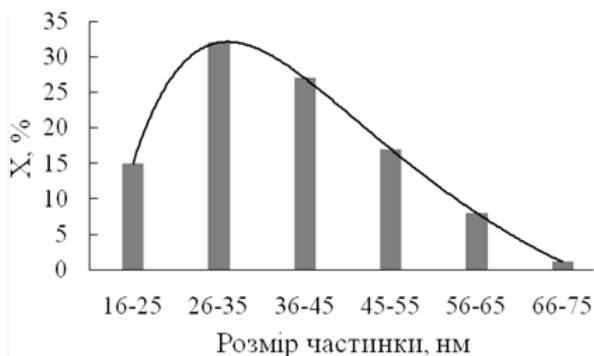


Рис. 6. Розподіл частинок золю золота, одержаного із використанням контактної нерівноважної плазми, за розміром

Одним із важливих показників синтезованих золів наночастинок є їх стабільність впродовж трива-

лого часу. Було досліджено тривалість «життя» золів золота, отриманих під дією КНП. Результати досліджень представлені на рис. 5. Дані спектрофотометрії дозволяють оцінювати динаміку процесів росту і агрегування частинок дисперсної фази золів. Встановлено, що при короткотерміновому збереженні золів в них не відбувається зміна вмісту металевих частинок: оптична щільність золю безпосередньо після тривалого зберігання відносно не змінюється (рис. 7).

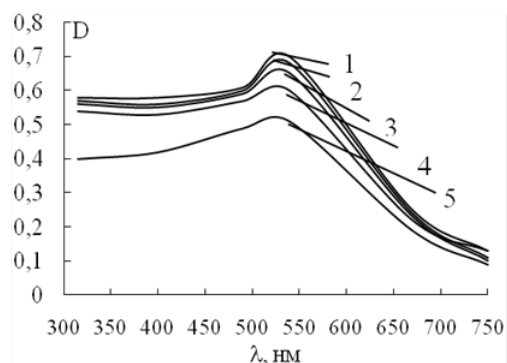


Рис. 7. Спектри поглинання золю золота, отриманого із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, після зберігання протягом, τ в год. ($\text{C}_{\text{HAuCl}_4}$ $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1– 1; 2– 3; 3– 6; 4–12; 5 –24

Спостережуваний незначний характер зміни оптичної густини свідчить про те, що в свіжоприготованих золях залишкова концентрація іонів металу та відновника така, що не відбувається наступного повільного протікання процесу відновлення, що є характерним при інших методах синтезу наночастинок. При тривалому зберіганні золів в них протікають процеси агрегування і зростання частинок, що відображає збільшення ширини максимумів поглинання (крива 5, рис. 6) і появи в спектрах додаткових максимумів в довгохвильовій області.

6. Висновки

В роботі представлено дані ефективності використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання наночастинок золота з водних розчинів без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів. За допомогою УФ-спектроскопії, в плазмохімічно оброблених розчинах, фіксують присутність піка поверхневого плазмонного максимуму поглинання при 548 нм, що відповідає поглинанню сферичних наночастинок золота. Кольорові переходи розчину золота під впливом КНП: світло жовтий → безбарвний → рожевий → червоний, свідчать про ступеневі хімічні перетворення в процесі синтезу наночастинок золота. Досліджено вплив початкової концентрації прекурсору та параметрів роботи плазмохімічної установки на процес синтезу золів. Встановлено, що при використанні низьких концентрацій HAuCl_4 утворюються менші наночастинки золота, збільшення струму плазми до 120 мА в процесі обробки вихідного розчину прискорює процес

формування частинок і, таким чином, їх щільність в розчині. Досліджено форму та розмір одержаних частинок. Встановлено, що в результаті синтезу із використанням плазми утворюється дисперсна фаза із агрегованих та дискретних наночастинок сферичної, гексагональної і трикутної форми. Діаметр отриманих наночастинок варіюється в діапазоні від 7 до 60 нм.

Запропоновано механізм утворення золів золота під дією КНП. Показано, що при накладанні електрич-

ного поля або впливу випромінювання в газовій суміші утворюються пари розрядів – електрон і первинний позитивний іон. Наступними відбуваються радикал-реакції, які приводять до ланцюгового механізму розкладання води і утворення пероксидних і надпероксидних сполук, що відіграють роль відновника і сприяють формуванню стабільних наночастинок без необхідності додаткового введення поверхнево-активних речовини.

Література

1. Дыкман, Л. А. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение [Текст] / Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев, В. А. Щеголев, Н. Г. Хлебцов. – М.: Наука, 2008. – 320 с.
2. Xiaobo, Chen Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications [Text] / Chen Xiaobo, Samuel S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, Issue 7. – P. 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535
3. Mariotti, D. Plasma–Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering [Text] / D. Mariotti, J. Patel, V. Svrcek, P. Maguire // Plasma Processes and Polymers. – 2012. – Vol. 9, Issue 11–12. – P. 1074–1085. doi:10.1002/ppap.201200007
4. Patel, J. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry [Text] / J. Patel, L. Nemcova, P. Maguire, W. G. Graham, D. Mariotti // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24, Issue 24. – P. 1–11. doi:10.1088/0957-4484/24/24/245604
5. Vollath, D. Plasma synthesis of nanopowders [Text] / D. Vollath // J Nanopart Res. – 2008. – Vol. 10, Issue S1. – P. 39–57. doi:10.1007/s11051-008-9427-7
6. Richmonds, C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations [Text] / C. Richmonds, R. Mohan Sankaran // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, Issue 13. – P. 385–388. doi:10.1063/1.2988283
7. Mariotti, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis [Text] / D. Mariotti, R. M. Sankaran // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, Issue 32. – P. 21. doi:10.1088/0022-3727/43/32/323001
8. Tendero, C. Atmospheric pressure plasmas: A review [Text] / C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince // Spece trochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2006. – Vol. 61, Issue 1. – P. 2–30. doi:10.1016/j.sab.2005.10.003
9. Kaneko, T. Static gas-liquid interfacial direct current discharge plasmas using ionic liquid cathode [Text] / T. Kaneko, K. Baba, R. Hatakeyama // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 105, Issue 10. – P. 103–306. doi:10.1063/1.3133213
10. Ostrikov, K. (Ken) Plasma Nanoscience: Setting Directions, Tackling Grand Challenges [Text] / K. (Ken) Ostrikov, U. Cvelbar, A. B. Murphy // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44, Issue 17. – P. 1–60. doi:10.1088/0022-3727/44/17/174001
11. Пивоваров, А. А. Контактная неравновесная плазма как инструмент для обработки воды и водных растворов. Теория и практика [Текст] / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, А. П. Тищенко, Н. В. Николенко, О. В. Сергеева, М. И. Воробьёва, С. В. Трещук // Рос. хим. ж. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2013. – Т. LVII, № 3–4. – С. 134–145.
12. Кравченко, А. В. Низкотемпературный электролиз: теория и практика. [Текст] / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пивоваров, В. П. Пустовойтенко. – Днепропетровск: «Акцент ПП», 2013. – 229 с.